

**Bibliographic Information**

**Aqueous dispersions of ethylene polymers, their use and their production by emulsion polymerization using metal compl. x.s.** Kristen, Marc Oliver; Manders, Lambertus; Mecking, Stefan; Bauers, Florian M.; Muelhaupt, Rolf. (BASF Aktiengesellschaft, Germany). PCT Int. Appl. (2001), 55 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2001044325 A1 20010621 Designated States W: JP, US. Designated States RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE. Patent written in German. Application: WO 2000-EP10244 20001018. Priority: DE 99-19961340 19991217. CAN 135:46655 AN 2001:453140 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
WO 2001044325	A1	20010621	WO 2000-EP10244	20001018
	W: JP, US			
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE			
DE 19961340	A1	20010719	DE 1999-19961340	19991217
EP 1240215	A1	20020918	EP 2000-993408	20001018
	R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, FI, CY			
JP 2003517062	T2	20030520	JP 2001-544812	20001018

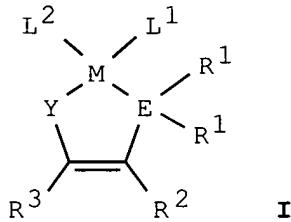
Priority Application

DE 1999-19961340	A	19991217
WO 2000-EP10244	W	20001018

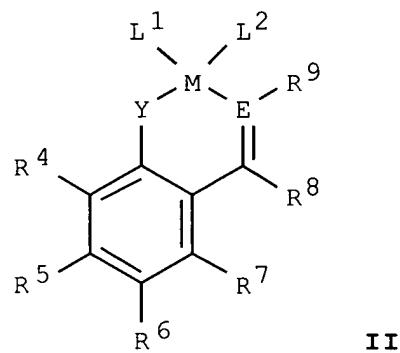
**Abstract**

Olefins such as ethylene are subjected to aq. emulsion polymn. by reaction with at least one complex of the general formula I or II (M = transition metal of Groups 7 to 10 in the periodic table of elements, preferably Ni; L1 = phosphine, amine, ether, alc., water, pyridine, CO, nitrile, ethylenically unsatd. double bond system; L2 = dione, amine, org. anion; L1L2 may be joined to form a ring; E = N, P, As, Sb; Y = O, S, imino, phosphino; R1 to R3 and optionally one radical of R4 to R9 contain a hydrophilic group selected from SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, substituted amino, or -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, whereby n represents a whole no. between 1 and 15). An activator, for example olefin complexes of rhodium or nickel, may also be used in addn. to an optional emulsifier. The catalysts are surprisingly amenable to emulsion polymn. processes at 25-70°. Examples were given for the prodn. of polyethylene and ethylene-norbornene copolymer.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



I



II

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(21) Aktenzeichen: 199 61 340.0  
(22) Anmeldetag: 17. 12. 1999  
(23) Offenlegungstag: 19. 7. 2001

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:  
Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner, 70174 Stuttgart

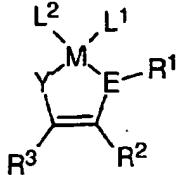
(72) Erfinder:  
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Manders, Lambertus, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;  
Mecking, Stefan, Dr., 79110 Freiburg, DE; Bauers,  
Florian M., 79104 Freiburg, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
US 47 16 205 A  
WO 98 42 664 A1  
U. Klabunde, R. Mühlaupt, T. Herskovitz,  
A.H. Janowicz, J. Calabrese, S.D. Ittel, J. Poly.  
Sci. Part A 1987, 25, 1989-2003;

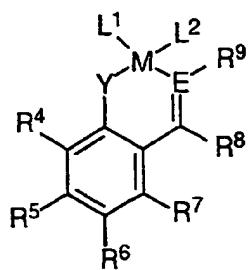
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Olefinen  
(55) Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung mit mindestens einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel la oder b,



I a



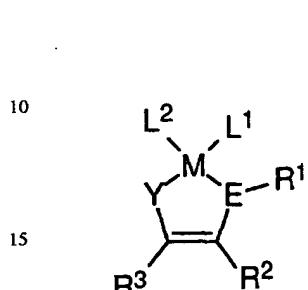
I b

und Ethylenopolymeraten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebharstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

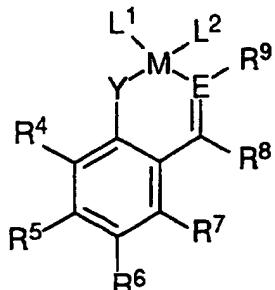
wobei ein M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente und bevorzugt Ni ist, in wässriger Dispersion und mindestens ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> und optional ein Rest R<sup>4</sup> bis R<sup>9</sup> eine hydrophile Gruppe X enthält, wobei ausgewählt wird aus -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup> oder -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nikkels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersions von Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung der Olefine mit einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib oder einem Gemisch der 5 Komplexverbindungen Ia und Ib,



Ia



Ib

wobei die Reste wie folgt definiert sind:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

25 L<sup>1</sup> Phosphane ( $R^{16}$ )<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine ( $R^{16}$ )<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten  $R^{16}$ , Ether ( $R^{16}$ )<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen ( $R^{16}$ )OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>( $R^{16}$ )<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

L<sup>2</sup> Halogenidionen, R<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

30 E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,

X -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH ( $R^{15}$ )<sub>2</sub>+<sup>+</sup>, N ( $R^{15}$ )<sub>3</sub>+<sup>+</sup> oder -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH,

n eine ganze Zahl von 0 bis 15,

Y Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder P-R<sup>10</sup>, R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,

35 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff,

hydrophile Gruppen X,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

40 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,

45 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,

Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>,

Halogene

50 oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>,

wobei die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, und wobei

mindestens ein Rest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine hydrophile Gruppe X trägt;

R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> Wasserstoff,

55 hydrophile Gruppen X,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,

60 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,

65 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,

Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>,

# DE 199 61 340 A 1

Halogene,

NO<sub>2</sub>-Gruppen

oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5-8-gliedrigen Ring bilden können,

5

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,

10

R<sup>10</sup> bis R<sup>15</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen;

15

R<sup>16</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können,

20

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,

25

in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, optional in Gegenwart eines Aktivators und eines Emulgators.

Die Verbindungen Ia und Ib werden in einem Verhältnis von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersionen von Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen und Ethylenco-polymeraten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreichelei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

30

Wässrige Dispersionen von Polymeren werden in zahlreichen sehr unterschiedlichen Anwendungen kommerziell verwertet. Zu nennen sind beispielsweise Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebrohstoffe (u. a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte, beispielsweise als Bindemittel für Präparate. Eine Zusammenfassung findet sich in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999.

35

Bisher war es schwierig, wässrige Dispersionen von Polyolefinen herzustellen. Es wäre aber wünschenswert, derartige wässrige Dispersionen von Polyolefinen bereitzustellen zu können, weil die Monomere wie Ethylen oder Propylen unter wirtschaftlichen Aspekten sehr vorteilhaft sind.

40

Die gängigen Verfahren zur Herstellung derartiger wässriger Dispersionen aus den entsprechenden Olefinen bedienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation oder aber der Herstellung von Sekundärdispersionen. Diese Verfahren sind mit Nachteilen behaftet. Die radikalischen Polymerisationsverfahren erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in technischem Maßstab auf Ethylen und Ethylenco-polymerate beschränkt, und die erforderlichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung und Wartung (F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 2. Auflage, McGraw-Hill, Singapur 1983, S. 384). Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst Ethylen in einem beliebigen Verfahren zu polymerisieren und anschließend eine Sekundärdispersion herzustellen, wie in US 5,574,091 beschrieben. Diese Methode ist ein Mehrstuvenverfahren und somit sehr aufwendig.

45

Es ist deshalb wünschenswert, 1-Olefine wie Ethylen oder Propylen unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation zu polymerisieren und die geforderte Dispersion in einem Schritt aus dem entsprechenden Monomer herzustellen. Außerdem haben Emulsionspolymerisationsverfahren ganz allgemein den Vorteil, dass sie Polymere mit hohen Molmassen liefern, wobei die Wärmeabfuhr verfahrensbedingt gut im Griff ist. Schließlich sind Reaktionen in wässrigen Systemen ganz allgemein deshalb interessant, weil Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

50

Gerade aber für die Polymerisation von 2-Olefinen wie Ethylen oder Propylen ist noch kein befriedigendes Verfahren gefunden worden. Das Problem liegt im Allgemeinen im für die Polymerisation dieser Monomeren erforderlichen Katalysator.

45

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie TiCl<sub>4</sub> (Ziegler-Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine polymerisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in angew. Chem. 1995, 107, 1255, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143 beschrieben wird. Jedoch sind sowohl TiCl<sub>4</sub> als auch Metallocene feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig zur Herstellung von Polyolefinen in der Emulsionspolymerisation. Auch die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlossen werden muss.

55

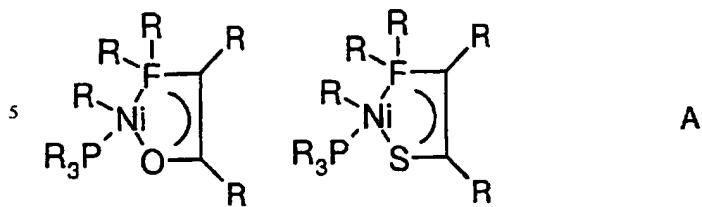
Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang et al. in J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6999 über eine Rhodium-katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu gering.

60

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen erscheint wesentlich vielversprechender, wie sie in den US-Schriften US 3,635,937, US 3,637,636, US 3,661,803 und US 3,686,159 beschrieben wird. Über die polymeranalytischen Daten wird nichts berichtet. Auch ist die berichtete Aktivität für technische Anwendungen immer noch zu gering.

In EP-A 0 046 332 und EP-A 0 046 328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet

65

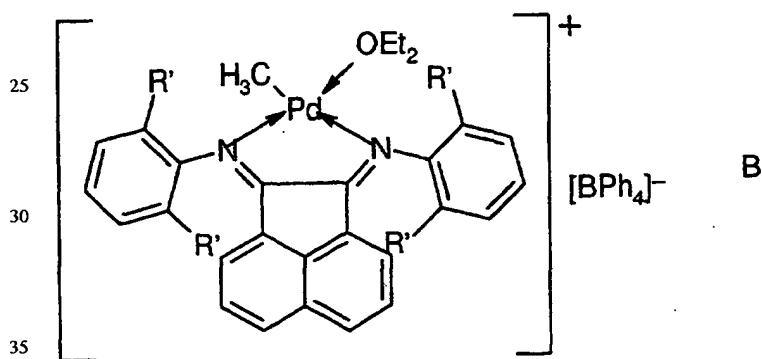


10 wobei unter R gleiche oder verschiedene organische Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind. Der Vorteil der sulfonierten Derivate gegenüber nicht sulfonierten Verbindungen, wie sie von W. Keim et al. in Angew. Chem. 1978, 90, 493; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1978, 6, 466, beschrieben werden, lag in ihrer höheren Aktivität.

15 In US 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13–18) und in US 4,716,205 (Spalte 6, Zeile 59–64) wird gezeigt, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähnigen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe tragen.

20 Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahlreiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

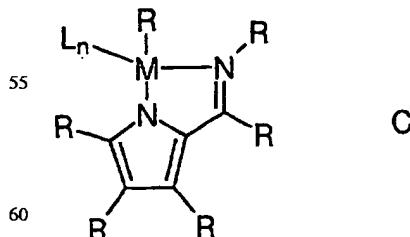
Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbindungen der Formel B,



40 in denen R' beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von 40°C nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Katalysator deaktiviert wird (S. 25, Zeile 5 ff). Höhere Reaktionstemperaturen sind aber im Allgemeinen wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

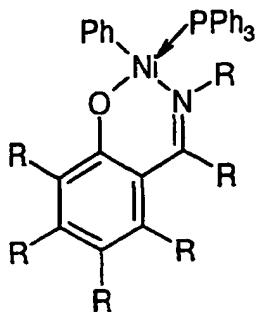
45 Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymerate gebildet werden (L. K. Johnson J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414; C. Killian, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11664), die bisher technisch weniger von Bedeutung sind, und mit höheren  $\alpha$ -Olefinen (L. T. Nelson Polymer Preprints 1997, 38, 233) sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet werden muss. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl von 1, $\omega$ -Fehlininsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe 50 Polymerate erzeugt, die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

Weiterhin ist bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C



(WO 98/42665) mit M = Ni oder Pd und n Neutralliganden L in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne das die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (S. 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 65 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeile 30–31). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Weiterhin ist bekannt, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D



**Ph = Phenyl**

mit gleichen oder verschiedenen Resten R in der Lage sind, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (WO 98/42664, insbesondere Seite 17, Zeile 14 ff). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeile 33-35). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches

- Olefine in Anwesenheit von großen Mengen Wasser zu Polyolefinen polymerisiert,
- dabei möglichst Werkstoffe mit wenig Verzweigungen und mit hohen Molekulargewichten liefert, und
- erlaubt, diese Reaktion unter technisch vernünftigen Bedingungen durchzuführen.

Weiterhin bestand die Aufgabe, mit dem erfundungsgemäßen Verfahren

- wässrige Polyolefin-Dispersionen herzustellen und
- diese Polyolefin-Dispersionen für Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u. a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass sich Komplexsysteme, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib, hervorragend dazu eignen, eines oder mehrere Olefine in Emulsionspolymerisationsverfahren zu polymerisieren.

Als geeignete 1-Olefine zur Polymerisation seien genannt:

Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

Auch die Copolymerisation zweier 1-Olefine gelingt mit dem erfundungsgemäßen Verfahren, wobei das Comonomer aus folgenden Gruppen gewählt werden kann:

- 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 2-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind;
- polare Monomere wie Acrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat; bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether und Vinylacetat.

Dabei lässt sich das Verhältnis der beiden Monomere frei wählen. Bevorzugt ist aber, dass das Comonomer in Anteilen von 0,1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Hauptmonomer, eingesetzt wird.

In den Komplexverbindungen der allgemeinen Formel Ia und Ib sind die Reste wie folgt definiert:

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel.

L<sup>1</sup> wird gewählt aus Phosphanen der Formel (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Aminen der Formel (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, x eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether (R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>O wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, H<sub>2</sub>O, Alkohole (R<sup>16</sup>)OH wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>N, wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.

L<sup>2</sup> wird ausgewählt aus

- Halogenidionen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, oder Iodid, bevorzugt sind Chlorid und Bromid,
- Amine (R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 61 340 A 1

- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen wie Me<sup>-</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>-</sup>, (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>-</sup>, (tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>-</sup> oder (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sup>-</sup>;
- Allylanionen oder Methallylanionen,
- Benzylianionen oder
- Arylanionen wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>-</sup>.

5

In einer besonderen Ausführungsform sind L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), 1,6-Cyclodeceny-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatrienyl-Liganden.

10 In einer weiteren besonderen Ausführung ist L<sup>1</sup> Tetramethylethyldiamin, wobei nur ein Stickstoff mit dem Nickel koordiniert.

E bedeutet Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon, wobei Stickstoff und Phosphor bevorzugt sind.

X ausgewählt wird aus -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup> oder -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

Y bedeutet Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder P-R<sup>10</sup>, wobei Sauerstoff und Schwefel bevorzugt sind;

15 R<sup>1</sup> ausgewählt wird aus

- Wasserstoff,
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X; Beispiele für unsubstituierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

20 Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen sind CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH, oder CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH;

25 30 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X, Beispiele für unsubstituierte Aralkylgruppen sind C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl; bevorzugte Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten Aralkylreste sind meta-Benzylsulfonat, para-Benzylsulfonat, ortho-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl, meta-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl und para-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

35 40 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X. Beispiele für unsubstituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen sind Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl. Beispiele für mit hydrophilen Gruppen X substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen sind meta-Benzosulfonat, ortho-Benzosulfonat, para-Benzosulfonat,  $\alpha$ -(4-Naphthosulfonat),  $\beta$ -(4-Naphthosulfonat), ortho-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl, meta-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl und para-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

45 47 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bedeuten:

- Wasserstoff,
- hydrophile Gruppen X,
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

55 57 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH oder CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH

60 62 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, wobei diese Gruppen wie oben definiert sind;

65 67 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

70 72 - unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl,

# DE 199 61 340 A 1

2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;

– C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

– C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, substituiert durch eine oder mehrere

5

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

10

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH;

20

– Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,

– ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chloromethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluoropropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;

25

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxyl, iso-Pentoxyl, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

30

– Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Trisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

35

– oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, wobei R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5-bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;

40

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxyl, iso-Pentoxyl, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

45

– Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

50

– Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,

– oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, wobei R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;

55

wobei die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit den C-Atomen des Stammkörpers einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen sein: -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Trimethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (Tetramethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (Pentamethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (Hexamethylen), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CHMe-O-, -CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CMe<sub>2</sub>-O-, -NMe-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe-, -NMe-CH<sub>2</sub>-NMe- oder -O-SiMe<sub>2</sub>-O-

55

und wobei mindestens ein Rest R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine hydrophile Gruppe X trägt.

60

R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> bedeuten:

- Wasserstoff,
- hydrophile Gruppen X,
- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-

65

# DE 199 61 340 A 1

Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen; wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;

5 – C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH;

10 – C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 2-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

– C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

15 – unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;

20 – C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

25 – C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, substituiert durch eine oder mehrere

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Heptyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Heptyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

30 – C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH;

35 – Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,

– NO<sub>2</sub>-Gruppen,

– hydrophile Gruppen X,

40 – ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Disfluormethyl, Trifluormethyl, Chloromethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluoropropyl und Perfluorobutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Disfluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorobutyl;

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxyl, iso-Pentoxyl, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

45 – Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

50 – oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, wobei R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;

55 – C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxyl, iso-Pentoxyl, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

60 – Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;

65 – Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,

– NO<sub>2</sub>-Gruppen

– oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, wobei R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden

# DE 199 61 340 A 1

können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylamino-gruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> zusammen mit den C-Atomen des Stammaromaten einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der weitere Substituenten Z tragen kann. Beispielsweise können R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen sein: -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Trimethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (Tetramethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (Pentamethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (Hexamethylen), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CHMe-O-, -CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CMe<sub>2</sub>-O-, -NMe-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe-, -NMe-CH<sub>2</sub>-NMe- oder -O-SiMe<sub>2</sub>-O-.  
10

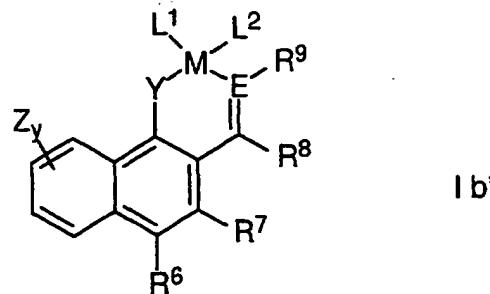
R8 und R9 werden gewählt aus:

– C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X; Beispiele für unsubstituierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl. Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen sind CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH, oder -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH;  
15

– C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X, Beispiele für unsubstituierte Aralkylgruppen sind C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl; bevorzugte Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten Aralkylreste sind meta-Benzylsulfonat, para-Benzylsulfonat, ortho-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl, meta-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl und para-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Benzyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.  
25

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X. Beispiele für unsubstituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen sind Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl. Beispiele für mit hydrophilen Gruppen X substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen sind meta-Benzosulfonat, ortho-Benzosulfonat, para-Benzosulfonat,  $\alpha$ -(4-Naphthosulfonat),  $\beta$ -(4-Naphthosulfonat), ortho-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl, meta-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl und para-HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-Phenyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.  
35

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden Komplexe der allgemeinen Formel I b' verwendet.



Dabei können die Substituenten Z gleich oder verschieden sein, und sie werden ausgewählt aus den folgenden Gruppen:  
55

- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor oder Chlor;
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Hydrophile Gruppen X, wobei X wie oben definiert ist,
- NO<sub>2</sub>,
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy und tert.-Butoxy,  
60
- y ist eine ganze Zahl von 0 bis 4.

Dabei können ein oder mehrere Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>9</sup> gleiche oder verschiedene hydrophile Gruppe X tragen. Bevorzugt sind dabei solche Ausführungsformen des Verfahrens, in denen mindestens ein oder mehrere Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>9</sup> eine hydrophile Gruppe X trägt.  
65

R<sup>10</sup> bis R<sup>15</sup> werden unabhängig voneinander ausgewählt aus

- Wasserstoff,

# DE 199 61 340 A 1

- C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl und n-Eicosyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 5 – mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Resten substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wie beispielsweise CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10 – C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (2-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 15 – C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R<sup>10</sup> bis R<sup>15</sup> zusammen mit dem betreffenden Heteroatom einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> zusammen sein: -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Trimethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (Tetramethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (Pentamethylen), -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (Hexamethylen), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CHMe-O-, -CH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -O-CMe<sub>2</sub>-O-, -NMe-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe-, -NMe-CH<sub>2</sub>-NMe- oder -O-SiMe<sub>2</sub>-O-;

20 R<sup>16</sup> sind gleich oder verschieden und werden gewählt aus

- Wasserstoff,
- 25 – C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl und n-Eicosyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 – mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Resten substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wie beispielsweise CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe<sub>2</sub>;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 35 – C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten, bevorzugt C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl. Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X.

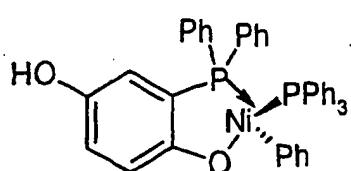
40 Für Verbindungen der allgemeinen Formel Ia oder Ib mit ionischen hydrophilen Gruppen sind Gegenionen zum Ausgleich der elektrischen Ladung erforderlich. Zum elektrostatischen Ausgleich negativer Ladungen wie -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> haben sich die Kationen der Alkalimetalle wie Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> bewährt, wobei Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> wegen ihres niedrigeren Preises bevorzugt sind. Geeignet sind weiterhin Ammoniumsalze mit Kationen der allgemeinen Formel NR<sup>15</sup><sub>2</sub>H<sub>4-z</sub>, wobei R<sup>15</sup> wie oben beschrieben definiert ist und z eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist. Besonders bevorzugte Ammoniumionen sind [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [NEt<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [HN(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [N(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, (n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup> und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NHMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

45 Zum elektrostatischen Ausgleich positiver Ladungen wie NH(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup> oder N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup> hat sich eine Vielzahl von Anionen bewährt. Beispielhaft seien genannt: Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid; außerdem Hydrogensulfat, Triflat CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Acetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, wobei Chlorid und Hydrogensulfat bevorzugt sind.

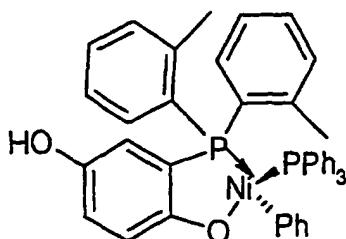
50 Es ist auch möglich, dass der Komplex gemäß Formel Ia oder Ib zwei verschiedene hydrophile Gruppen trägt, und zwar eine anionische Gruppe, ausgewählt aus -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, und eine kationische Gruppe, ausgewählt aus NH(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup> oder N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, so dass der zwitterionische Komplex elektrisch neutral ist.

55 Ausgewählte, ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ia sind:

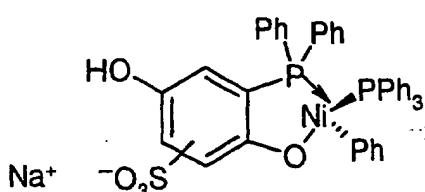
Na<sup>+</sup> [Ni(Ph)PPh<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>P, OPh<sub>2</sub>PC(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = C(-O)(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (Formel I a.1, s. Arbeitsbeispiel))  
 [n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [Ni(Ph)PPh<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>P, OPh<sub>2</sub>PC(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = C(-O)(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (Formel I a.2, s. Arbeitsbeispiel)  
 Na<sup>+</sup> [Ni(Ph)PPh<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>P,O(o-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PC(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = C(-O)(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]  
 [n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [Ni(Ph)PPh<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>P,OPh<sub>2</sub>PC(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = C(-O)(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]  
 60 Na<sup>+</sup> [Ni(Ph)PPh<sub>3</sub>(κ<sup>2</sup>P,OPh<sub>2</sub>PC(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = C(-O)(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] mit Me = Methyl und Ph = Phenyl,  
 sowie die unten abgebildeten Verbindungen der Formeln Ia.3 bis Ia.6:



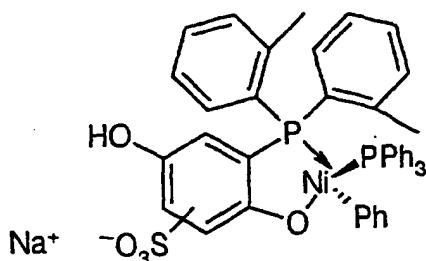
I a.3



I a.4



I a.5



I a.6

Ausgewählte, ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ib sind:  
 [O-3,5-I<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-o-C(H)-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub> (Formel I b.1, s. Arbeitsbeispiel)  
 [O-3,5-I<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-o-CMe-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub>  
 [O-3-(9-Anthracenyl)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-o-C(H)-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub>  
 [O-3-(9-Anthracenyl)-5-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-o-C(H)-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub>  
 Na<sup>+</sup>  
 [O-3-(9-Anthracenyl)-5-(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-o-C(H)-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub>  
 [O-3-(9-Anthracenyl)-5-I-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-o-C(H)-N=C2,6(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PPh)<sub>3</sub>  
 sowie die unten abgebildeten Verbindungen der Formeln Ib'.1 bis Ib'.8.

5

10

15

20

25

30

35

40

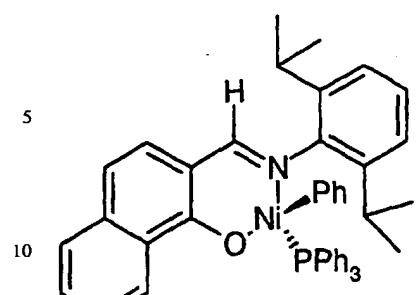
45

50

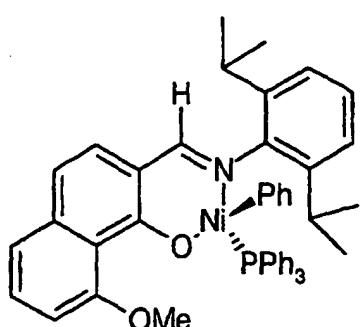
55

60

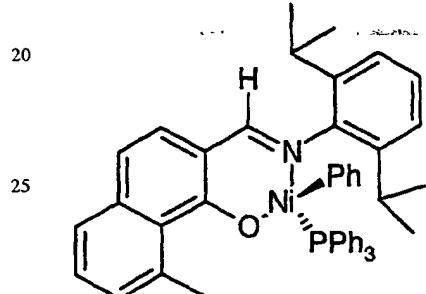
65



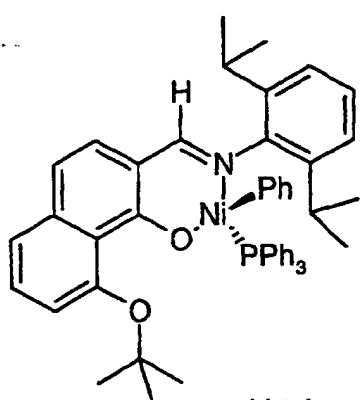
15 I b'.1



I b'.2



I b'.3



I b'.4

35

40

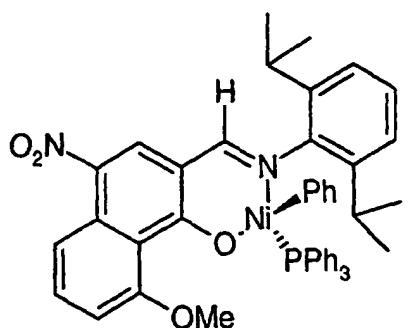
45

50

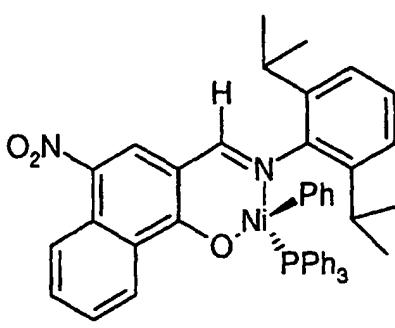
55

60

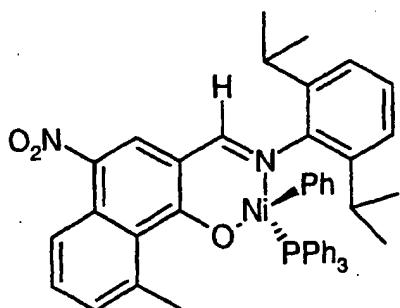
65



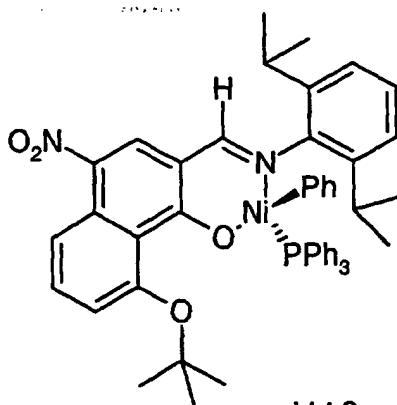
I b'.5



I b'.6



I b'.7



I b'.8

Die Synthese der Komplexe der allgemeinen Formel Ia–Ib ist an sich bekannt. Synthesevorschriften für Komplexe der Formel Ia finden sich in EP-A 0 046 331, EP-A 0 046 328 und EP-A 0 052 929. Vorschriften für die Synthese von Komplexen der Formel Ib finden sich in den Anmeldungen WO 98/30609 und WO 98/42664 und in der Publikation von C. Wang et al., Organometallics 1998, 17, 3149. Die Sulfonierungen wurden stets nach der von N. A. Nesmeyanov et al. in Dokl. Akad. Nauk SSSR 1963, 151, 856 beschriebenen Rezeptur durchgeführt. Bei der Nomenklatur der Verbindungen der allgemeinen Formel Ib wird die Nomenklatur analog zu WO 98/42664 verwendet.

Die Verbindungen Ia und Ib können in einem Verhältnis von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind 0 : 100 mol-%, 10 : 90 mol-%, 50 : 50 mol-%, 90 : 10 mol-% und 100 : 0 mol-%.

Zahlreiche Komplexe der allgemeinen Formel Ia oder b sind für sich polymerisationsaktiv. Sie benötigen einen Aktivator, der nach gängiger Vorstellung den Liganden L<sup>1</sup> abstrahiert. Bei dem Aktivator kann es sich um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin)<sub>y</sub>-Komplexe sind Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ni(1,5-Cyclooctadien)<sub>2</sub> "Ni(COD)<sub>2</sub>", Ni(1,6-Cyclodecadien)<sub>2</sub>, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)<sub>2</sub>.

Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetona-Ethylen Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Am besten geeignet ist Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus Inorg. Synth. 1974, 25, 14 synthetisieren.

Einige Komplexe der allgemeinen Formel I a oder b lassen sich durch Ethylen aktivieren. Die Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L<sup>1</sup> ab. So konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass L<sup>1</sup> ein Tetramethylethyldiamin-Ligand ist, kein Aktivator erforderlich ist.

Die Polymerisation der 1-Olefine unter Verwendung der erfundsgemäßen Metallkomplexe kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien bei der Polymerisation unkritisch. So kann zunächst gasförmiges Monomer auf das Lösemittel aufgepresst bzw. flüssiges Monomer zudosiert werden, und anschließend wird der Katalysator zugegeben. Man kann aber auch die Katalysatorlösung zunächst mit weiterem Lösemittel verdünnen und anschließend Monomer zugeben.

Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind 100 bar und besonders bevorzugt sind 50 bar.

Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich variieren. Als Mindesttemperatur sind 10°C zu nen-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 61 340 A 1

nen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 40°C und besonders bevorzugt sind 65°C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

5 Vor der Polymerisation werden die Komplexe in einem organischen Lösemittel oder in Wasser gelöst. Durch mehrmaliges Rühren oder Schütteln wird gewährleistet, dass die Lösung klar ist. Dabei kann – je nach Löslichkeit der betreffenden Struktur – die Rührzeit zwischen 1 und 100 Minuten betragen.

Gleichzeitig wird der Aktivator, sofern er notwendig ist, in einer zweiten Portion desselben Lösemittels oder aber in Aceton gelöst.

10 Als organische Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylool, meta-Xylool und para-Xylool sowie Mischungen derselben. Des weiteren eignen sich cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder acyclische Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, Di-isopropylether oder 1,2-Dimethoxyethan. Auch Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Diisobutylketon sind geeignet, desgleichen Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Weiterhin sind Gemische dieser Lösemittel untereinander geeignet sowie Gemische dieser Lösemittel mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol.

15 Bevorzugt sind Aceton und Wasser sowie Mischungen aus Aceton und Wasser, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Die Menge des Lösemittels ist ebenfalls unkritisch, es muss jedoch gewährleistet sein, dass sich der Komplex und der Aktivator vollständig lösen können, andernfalls ist mit Aktivitätseinbußen zu rechnen. Der Lösungsvorgang kann gegebenenfalls durch Ultraschallbehandlung beschleunigt werden.

20 Der optional zuzugebende Emulgator kann in einer dritten Portion des Lösemittels oder auch zusammen mit dem Komplex gelöst werden.

Dabei wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen Monomer und Emulgator größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20. Dabei ist es umso günstiger, je weniger Emulgator verwendet werden muss.

25 Die Komplexe der Formel Ia und Ib können für sich als Emulgatoren wirken. Die Aktivität in der Polymerisation wird jedoch deutlich gesteigert, wenn ein zusätzlicher Emulgator zugegeben wird. Dieser Emulgator kann nichtionischer oder ionischer Natur sein.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettsäurealkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide.

Übliche anionische Emulgatoren sind z. B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).

35 Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyleniamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

45 Anschließend werden die Komponenten – Komplex in Lösung, optional die Lösung des Emulgators und optional die Lösung des Aktivators in den Polymerisationsreaktor gegeben. Als Polymerisationsreaktor haben sich gerührte Kessel und Autoklaven sowie Rohrreaktoren als brauchbar erwiesen, wobei die Rohrreaktoren als Schlaufenreaktor ausgeführt werden können.

Das oder die zu polymerisierenden Monomere werden in dem Polymerisationsmedium gemischt. Dabei können als Polymerisationsmedium Wasser oder Gemische von Wasser mit den oben aufgeführten Lösemitteln verwendet werden. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Wasser mindestens 50 Vol.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse, bevorzugt mindestens 90 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%.

Die Lösungen des Komplexes, gegebenenfalls des Aktivators und gegebenenfalls des Emulgators werden mit dem Gemisch aus Monomer und wässrigem Polymerisationsmedium vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten ist an sich unkritisch. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vereinigung der Komponenten so schnell erfolgt, dass keine Kristallisation von intermediär eventuell auftretenden schwer löslichen Komplexverbindungen erfolgt.

Als Polymerisationsverfahren sind grundsätzlich kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren geeignet. Bevorzugt sind halbkontinuierliche Verfahren (Semi-batch-Verfahren), in denen nach Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomerengemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

60 Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren werden zunächst wässrige Polymerdispersionen erhalten.

Die mittleren Teilchendurchmesser der Polymerpartikel in den erfundungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm. Die Verteilung der Teilchendurchmesser kann, muss aber nicht sehr einheitlich sein. Für manche Anwendungen, insbesondere für solche mit hohen Feststoffanteilen (> 55%), sind breite oder bimodale Verteilungen sogar bevorzugt.

65 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere weisen technisch interessante Eigenschaften auf. Im Falle von Polyethylen weisen sie einen hohen Grad der Kristallinität auf, was beispielsweise durch die Anzahl der Verzweigungen nachgewiesen werden kann. Man findet weniger als 40 Verzweigungen, bevorzugt weniger als 20 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen des Polymers und besonders bevorzugt weniger als 10 Verzweigungen, bestimmt durch <sup>1</sup>H-

# DE 199 61 340 A 1

NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Die Schmelzenthalpien der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylen sind größer 100 J/g, bevorzugt größer 140 und besonders bevorzugt größer als 180 J/g, gemessen durch DSC. Die Molekulargewichtsverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylen sind eng, d. h. die Q-Werte liegen zwischen 1,1 und 3,5 und bevorzugt zwischen 1,5 und 3,1.

Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis aufgrund der billigen Monomeren und Verfahren, dass sie witterungsstabiler als Dispersionen von Polybutadien oder Butadiencopolymeren sind. Gegenüber Dispersionen von Polymeren mit Acrylaten oder Methacrylaten als Hauptmonomer ist die geringere Neigung zum Verseifen als vorteilhaft zu nennen. Weiterhin ist von Vorteil, dass die meisten Olefine leichtflüchtig sind und sich nicht polymerisierte Restmonomere leicht entfernen lassen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Polymerisation keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

Aus den zunächst erhaltenen wässrigen Dispersionen lassen sich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel die Polymerpartikel als solche erhalten. Zur Entfernung des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel sind zahlreiche gängige Verfahren geeignet, beispielsweise Filtern, Sprührocknen oder Verdampfen. Die so erhaltenen Polymere haben eine gute Morphologie und eine hohe Schüttdichte.

Die Teilchendurchmesser lassen sich mit Lichtstreumethoden bestimmen. Einen Überblick findet man in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreichelei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstriche und Lacken, Bauchemikalien, Klebstoffe, Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Unter Papierstreichelei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Dispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man das pigmentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Papierstreichelei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäßen Dispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylendispersionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin sind wässrige Polyethylendispersionen besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Materialien wie beispielsweise Zement, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäßen Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber basischen Materialien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Formschäumen, die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Verfahren oder das Talalay-Verfahren hergestellt werden, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Verdicker und Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Veredlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprägnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich Olefine als Restmonomere leicht entfernen lassen.

Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfasern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise Flammeschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den gängigen Additiven. Insbesondere die erfindungsgemäßen Polyethylendispersionen haben sich als chemisch besonders inert erwiesen. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen. Schließlich lassen sich Teppiche, enthaltend die erfindungsgemäßen Teppichrückenbeschichtungen, gut recyceln.

Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Träger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von Medikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Träger von Medikamenten ist der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen Körpereinflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

## Arbeitsbeispiele

### Allgemeines

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Die Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach der Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

Tetrahydrofuran, Toluol, Dichlormethan, Diethylether und Pentan wurden vor ihrer Verwendung absolutiert (Dichlormethan: Calciumhydrid; sonstige: Natrium) und unter Argon destilliert.

Die viskosimetrischen Bestimmungen an den Polymeren wurden nach ISO 1628-3 durchgeführt. Die Molmassenbestimmungen wurden mittels GPC durchgeführt. In Anlehnung an DIN 55672 wurden die folgenden Bedingungen gewählt: Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1 ml/min; Temperatur 140°C. Es wurde an einem Waters 150C-Gerät ge-

messen, das mit Polyethylen-Standards kalibriert worden war.

1. Ligandsynthese  $(C_{16}H_{33}NMe_3)^+ [Ph_3P-C(H)(SO_3^-)C(=O)-4-MeC_6H_4]$

5 1.1 Darstellung von  $Ph_3P=CHC(=O)-4-MeC_6H_4$

17,8 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (49,8 mmol) wurden unter Argon vorgelegt und in 80 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension spritzte man unter Rühren 27,8 ml einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (entspr. 44,4 mmol Butyllithium). Man beobachtete ein Aufklaren der Suspension und einen Farbumschlag von gelb nach rot. Anschließend rührte man die Lösung 60 Minuten, bis das Edukt vollständig gelöst war, ehe eine Lösung von 3,87 g (25 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 10 ml Tetrahydrofuran zugespritzt wurde. Dabei kam es zu einer Verfärbung nach gelb sowie zum Ausfallen eines weißen Feststoffs. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 Stunden gerührt, ehe man es auf 400 ml Wasser goß und die so erhaltene Suspension fünfmal mit je 150 ml Diethylether extrahierte. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend stark eingeeengt. Man lagerte die Lösung über Nacht bei 4°C und saugte den ausgefallenen hellgelben Feststoff ab (4 g, 10,1 mmol). Die Mutterlauge wurde noch stärker eingeeengt und erneut gekühlt. Hieraus erhielt man weitere 1,5 g (3,8 mmol) Produkt, so daß die Gesamtausbeute an  $Ph_3P=CHC(=O)-4-MeC_6H_4$  5,5 g (13,9 mmol, 56%) betrug.

1.2 Darstellung von  $Ph_3P^+-C(H)(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4$

20 2,1 g (13,2 mmol) Schwefeltrioxid-Pyridin-Addukt wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Hierzu tropfte man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 5 g (12,7 mmol)  $Ph_3P=CHC(=O)-4-MeC_6H_4$  in 40 ml Methylenchlorid. Es entstand binnen weniger Minuten eine gelbe Lösung, welche über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend zog man das Lösungsmittel ab, verrührte den erhaltenen farblosen Rückstand in 30 ml Ethanol und wusch nach dem Absaugen zweimal mit je 15 ml Ethanol nach. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 4,5 g (9,5 mmol)  $Ph_3P^+-C(H)(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4$  als farbloses Pulver in 75%iger Ausbeute.

1.3 Darstellung von  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$

30 3,87 g (8,17 mmol)  $Ph_3P^+-C(H)(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4$  wurden in 50 ml Methanol/ Wasser 2 : 1 Gemisch suspendiert und unter Verwendung von 1 Tropfen 1%iger ethanolischer Phenolphthaleinlösung als Indikator mit Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung (10 Gew.-% in Wasser) titriert. Der pH-Wert wurde zusätzlich mit pH-Fix-Indikatorpapier überprüft. Gegen Ende der Titration erwärmte man auf 50°C und titrierte weiter, bis schließlich eine klare Lösung (pH = 7,5) resultierte. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgezogen und Wasserspuren über azotrope Destillation mit Ethanol entfernt. Man erhielt auf diesem Weg nach Trocknen im Ölumpenvakuum 5,16 g (6,81 mmol)  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$  als farblosen hygroskopischen Feststoff in 83%iger Ausbeute.

Den analogen Liganden  $Na^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$  erhielt man durch Einsatz von wässriger Natronlauge zur Neutralisation.

40 2. Komplexsynthese



Die Synthese erfolgte unter Argonatmosphäre unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik. 709 mg (2,58 mmol) 45  $Ni(COD)_2$  wurden in 25 ml Tetrahydrofuran bei -30°C suspendiert, hierzu gab man unter Rühren 1 Äquivalent (676 mg) Triphenylphosphoran und beobachtete dabei das um Auf treten einer roten Färbung. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch spritzte man (mit einer Transferkanüle) unter Rühren eine Lösung von 1 Äquivalent (1,954 g) des Liganden  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$  in 25 ml THF, die man zuvor auf 50°C erwärmte, um den Liganden vollständig in Lösung zu bringen. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzte ihn anschließend kurzzeitig auf 50°C und rührte dann die dunkle Lösung bei Raumtemperatur über Nacht. Schließlich entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, nahm den Rückstand in 50 ml Toluol auf, filtrierte und engte das Filtrat im Vakuum auf ca. 1/5 seines Volumens ein. Man vermengte die toluolische Phase mit 70 ml Pentan und filtrierte den gebildeten Niederschlag ab. Anschließend wusch man mehrmals mit Pentan nach, trocknete im Vakuum und erhielt 2,453 g (2,27 mmol) des Komplexes  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P,OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4)]$  in 88% Ausbeute als gelben Feststoff.

55 Den analogen Natriumkomplex  $Na^+[Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P,OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4)]$  erhielt man durch Einsatz des Ylid-Liganden  $Na^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$ , hierbei konnte auf ein Erwärmen des Reaktionsgemisches verzichtet werden.

Charakteristische NMR-Daten

60  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ph_3P=C(SO_3^-)C(=O)-4-MeC_6H_4]$   
 31P-NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz, extern 85%ige  $H_3PO_4$ )  $\delta$  16,8 (s)  
 $Na^+[Ph_3P=C(SO_3^-)C(=O)-4-MeC_6H_4]$   
 31P-NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz, extern 85%ige  $H_3PO_4$ )  $\delta$  16,7 (s)

65  $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+[Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P,OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4)]$   
 31P-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, extern 85%ige  $H_3PO_4$ )  $\delta$  38,3 (d,  ${}^2J(P,P) = 136,4$  Hz),  $\delta$  21,0 (d,  ${}^2J(P,P) = 136,4$  Hz)  
 $Na^+[Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P,OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4)]$   
 31P-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, extern 85%ige  $H_3PO_4$ )  $\delta$  35,4 (d,  ${}^2J(P,P) = 138,7$  Hz),  $\delta$  21,0 (d,  ${}^2J(P,P) = 138,8$  Hz)

# DE 199 61 340 A 1

## 3. Polymerisationsbeispiele

### 3.1 Allgemeines

Die Polymerisationsversuche wurden in einem Stahlautoklaven (Büchi-Miniclav) durchgeführt, die Temperaturregelung erfolgte extern über ein Poly(ethylenglycol)-Heizbad, die Rührgeschwindigkeit (Propellerrührer) betrug 1000 U/min, das Gesamtvolumen an flüssigen Phasen betrug jeweils 100 ml. Bei den Transferoperationen wurde ein Teil des Lösemittelvolumens zum Nachspülen verwandt, die Lösungen/Suspensionen wurden unter Argon hergestellt. Bei Polymerisationen in Gegenwart von Wasser wurde dieses zuvor durch mehrstündige Durchleiten von Argon entgast; gleiches gilt für die verwendeten organischen Lösemittel, sofern sie nicht getrocknet (s. o.) eingesetzt wurden.

5

10

#### 3.1.1 Polymerisation mit Na<sup>+</sup>



15

Man löste den Komplex (ggf. zusammen mit dem Emulgator, z. B. Triton® X-100 (2 g), Natriumdodecylsulfat (500 mg), Hexadecyltrimethylammoniumtetrafluoroborat (357 mg)) in 95 ml Wasser (bei Versuchen mit 50 ml Aceton gab man 30 ml Aceton zu der wässrigen Komplexlösung) oder 50 ml organischem Lösemittel und rührte 20 min (um einen intensiven Komplex-Wasser-Kontakt vor der Polymerisation zu gewährleisten). Getrennt davon löste man 1/2 Äquivalent Acetylacetato-bis(ethylen)-rhodium-(I) in 5 bzw. 50 ml des jeweiligen organischen Lösemittels (bei Versuchen mit 50 ml Aceton in 20 ml Aceton). Beide Lösungen wurden anschließend nacheinander (1. Aktivator, 2. Komplex) im Ethylengegenstrom in den mit Ethylen gespülten Autoklaven transferiert. Dann spülte man mehrmals mit Ethylengas, ehe man unter Rühren den gewünschten Ethylendruck aufpresste und den Reaktor temperierte.

20

Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav mit einem Eisbad gekühlt, dann der Überdruck abgelassen.

25

#### 3.1.2 Polymerisation mit [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>



30

Die Lösungen wurden unter Argon hergestellt. Man löste den Katalysator in der Hälfte des Volumens an organischem Lösungsmittel, spritzte zu dieser Lösung gegebenenfalls die entsprechende Menge Wasser und rührte dann 20 min (um einen intensiven Komplex-Wasser-Kontakt vor der Polymerisation zu gewährleisten). Getrennt davon löste man in der anderen Hälfte 1/2 Äquivalent Acetylacetato-bis(ethylen)-rhodium-(I). Beide Lösungen wurden anschließend nacheinander (1. Aktivator, 2. Komplex) im Ethylen-Gegenstrom in den mit Ethylen gespülten Autoklaven transferiert und anschließend gegebenenfalls das Restvolumen Wasser zugespritzt. Dann spülte man mehrmals mit Ethylengas, ehe man unter Rühren den gewünschten Ethylendruck aufpresste und den Reaktor temperierte.

35

Die Polymerisationen wurden stets bei einem Druck von 50 bar durchgeführt, die Reaktionsdauer betrug 2 Stunden.

Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav mit einem Eisbad gekühlt, dann der Überdruck abgelassen.

Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

40

### 3.2 Aufarbeitung

#### 3.2.1 Aufarbeitung von Ansätzen ohne Emulgatorzusatz

45

Fester Bestandteile wurden abgesaugt und mit Methanol oder Aceton nachgewaschen, ehe man sie im Vakuumtrockenschrank bei 50°C trocknete. Exemplarisch wurde in einigen Versuchen das Filtrat eingeeignet, um es auf gelöste Produkte zu untersuchen.

45

#### 3.2.2 Aufarbeitung von Ansätzen mit Emulgatorzusatz

50

Die erhaltene Emulsion wurde erforderlichenfalls zunächst über ein Papierfilter oder Glaswolle abgesaugt, dann über Glaswolle filtriert. Man bestimmte die Partikeldurchmesser mit einem Zetasizer der Fa. Malvern. Die Emulsion wurde dann in 200 ml Aceton gegossen und nach halbstündigem Rühren der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wurde mit Methanol oder Aceton gewaschen, ehe man ihn im Vakuumtrockenschrank bei 50°C trocknete.

55

60

65

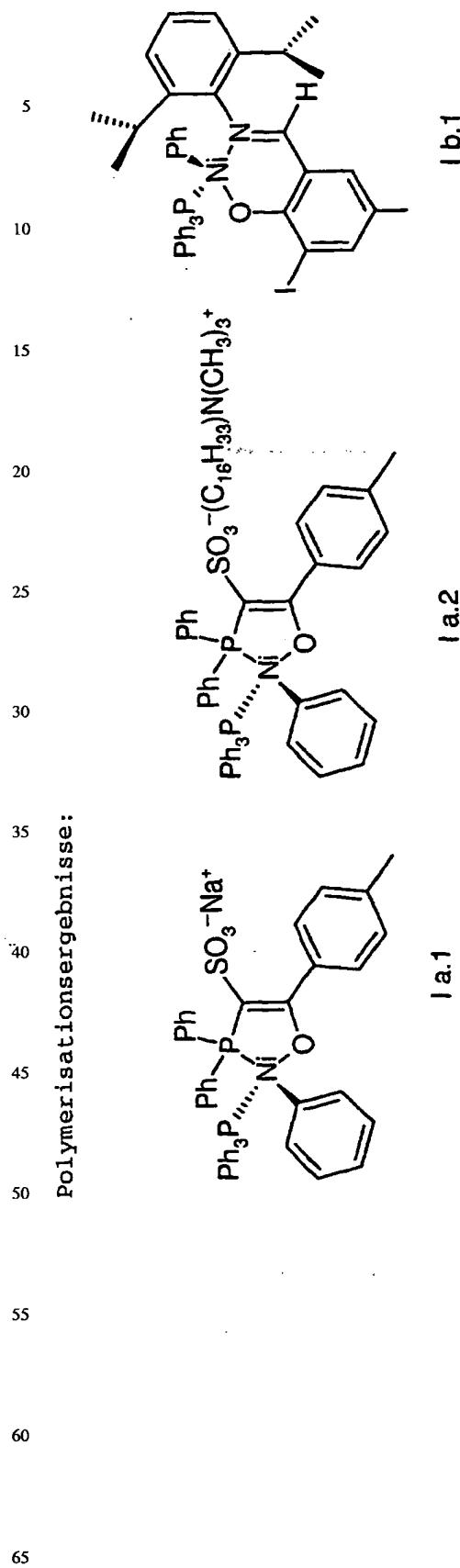


Tabelle 1

Bei-spiel	Reaktionsbedingungen					Aktivität	Polymeranalytik					
	Komplex	μmol Komplex	Aktivator	Lösungsmittel	Emulgator		Ausbeute Polymer	kg PE/mol Ni(OH) <sub>2</sub>	TOF/h	M <sub>w</sub>	Q	η-Wert
1	Ia.1	89	Rh(acac)Et <sub>2</sub>	Toluol/H <sub>2</sub> O 5:95	-	70 °C	5,9 [g]	33,1	1178	3025	3,1	0,12
2	Ia.1	61	Rh(acac)Et <sub>2</sub>	Aceton/H <sub>2</sub> O 50:50	-	70	1,8	14,8	517	n.b.	n.b.	0,30
3	Ia.1	108	Rh(acac)Et <sub>2</sub>	Aceton/H <sub>2</sub> O 5:95	-	70	2,2	10,1	357	2233	2,3	0,14
4	Ia.1	120	-	Aceton/H <sub>2</sub> O 5:95	1 g Triton X-100	70	1,8	7,5	267	936	1,8	0,08
5	Ia.2	81	Rh(acac)Et <sub>2</sub>	Toluol/H <sub>2</sub> O 5:95	-	50	1,2	0,9	32	n.b.	n.b.	0,54
6	Ib.1	19	Rh(acac)Et <sub>2</sub>	n-Pentan/H <sub>2</sub> O 10:90	-	70	1,9	50,0	3488	n.b.	n.b.	n.b.

Erklärung der Abkürzungen: Me: Methyl, Ph = Phenyl, Rh(acac)Et<sub>2</sub> = Rh(acac) (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, acac: 2,4-Pentadionat; PE: Polyethylen; n.b.: nicht bestimmt; TOF: turnover frequency, Verhältnisse der Lösungsmittel sind in vol.-% angegeben.

5

10

15

20

25

30

45

50

55

60

65

## Patentansprüche

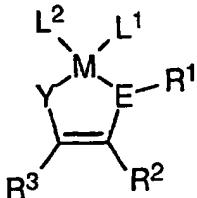
1. Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung der Olefine mit einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib oder einem Gemisch der Komplexverbindungen Ia und Ib,

5

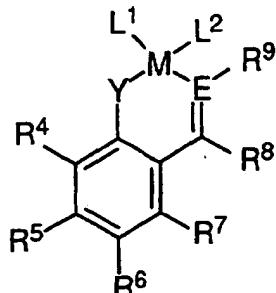
10

15

20



Ia



Ib

wobei die Reste wie folgt definiert sind:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

L<sup>1</sup> Phosphane ( $R^{16}$ )<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine ( $R^{16}$ )<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>16</sup>, Ether ( $R^{16}$ )<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen ( $R^{16}$ )OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>16</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, L<sup>2</sup> Halogenidionen, R<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Alkylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon, X -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -O-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, N(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup> oder -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH und

n eine ganze Zahl von 0 bis 15,

Y Sauerstoff, Schwefel, N-R<sup>10</sup> oder P-R<sup>10</sup>,

35 R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff,

hydrophile Gruppen X,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

40 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,

45 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,

Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>,

50 Halogene

oder Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>,

wobei die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, und wobei

mindestens ein Rest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> eine hydrophile Gruppe X trägt;

55 R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> Wasserstoff,

hydrophile Gruppen X,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

60 C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl,

65 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, Aminogruppen NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen,

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,

# DE 199 61 340 A 1

Silyloxygruppen OSiR <sup>10</sup> R <sup>11</sup> R <sup>12</sup> ,		
Halogene,		
NO <sub>2</sub> -Gruppen		
oder Aminogruppen NR <sup>13</sup> R <sup>14</sup> ,		
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R <sup>4</sup> bis R <sup>7</sup> miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5-8-gliedrigen Ring bilden können,	5	
R <sup>8</sup> und R <sup>9</sup> Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylgruppen, C <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> -Aralkylresten und C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,		
R <sup>10</sup> bis R <sup>15</sup> unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> -Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl) oder N(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl) <sub>2</sub> -Gruppen substituiert sein können, C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> -Cycloalkylgruppen, C <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> -Aralkylresten und C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Arylgruppen;	10	
R <sup>16</sup> Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>20</sub> -Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl) oder N(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl) <sub>2</sub> -Gruppen substituiert sein können,		
C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub> -Cycloalkylgruppen, C <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> -Aralkylresten und	15	
C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> -Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,		
in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, optional in Gegenwart eines Aktivators und eines Emulgators.		
2. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1 mit Komplexverbindungen der allgemeinen Formel Ib, in denen mindestens ein Rest R <sup>4</sup> bis R <sup>9</sup> eine hydrophile Gruppe X trägt.	20	
3. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1 und 2 durch Umsetzung des Olefins mit mindstens einer elektrisch neutralen Nickel-Komplexverbindung der allgemeinen Formel Ia oder Ib.		
4. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei dem Aktivator um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handelt.		
5. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Anwesenheit eines Emulgators.		
6. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei eines der Olefine Ethylen ist.	25	
7. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das eine Olefin Ethylen ist und das Comonomer ausgewählt wird aus Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol.		
8. Dispersionen von Polyethylen oder Ethylenkopolymerisaten in Wasser, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 7.		
9. Verwendung der wässrigen Dispersionen von Polyethylen gemäß Anspruch 8 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.	30	
10. Papierleimungsmittel und Papierstreichfarben, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
11. Anstrichlacke, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
12. Klebrohstoffe, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
13. Formschäume und Matratzen, hergestellt aus Dispersionen gemäß dem Anspruch 8.	35	
14. Textil- und Lederapplikationen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
15. Teppichrückenbeschichtungen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
16. Pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 8.		
	40	
	45	
	50	
	55	
	60	
	65	

**- Leerseite -**